

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/009104

International filing date: 12 May 2005 (12.05.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-146629
Filing date: 17 May 2004 (17.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 August 2005 (17.08.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

PCT/JP2005/009104

28.7.2005

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2004年 5月17日
Date of Application:

出願番号 特願2004-146629
Application Number:

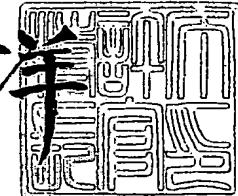
パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出願人 横浜ゴム株式会社
Applicant(s):

2005年 6月17日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川洋



出証番号 出証特2005-3052791

【書類名】 特許願
【整理番号】 P2003734
【提出日】 平成16年 5月17日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08K 5/56
 C08L 9/00
 B60C 1/00

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】 辻 拓衛

【特許出願人】
【識別番号】 000006714
【氏名又は名称】 横浜ゴム株式会社

【代理人】
【識別番号】 100099759
【弁理士】
【氏名又は名称】 青木 篤
【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】
【識別番号】 100077517
【弁理士】
【氏名又は名称】 石田 敬

【選任した代理人】
【識別番号】 100087413
【弁理士】
【氏名又は名称】 古賀 哲次

【選任した代理人】
【識別番号】 100105706
【弁理士】
【氏名又は名称】 竹内 浩二

【選任した代理人】
【識別番号】 100082898
【弁理士】
【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 209382
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9801418

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

平均粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の金属アセチルアセトナートを、ゴム100重量部に対し0.1～3重量部含むことを特徴とする接着用ゴム組成物。

【請求項2】

平均粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の金属アセチルアセトナートを、ゴム100重量部に対し0.1～3重量部含み、かつその混合時における最高到達温度を 140°C 以下にしたことを特徴とする接着用ゴム組成物。

【請求項3】

前記金属アセチルアセトナートがコバルト(I-I)アセチルアセトナートおよび/またはコバルト(II-II)アセチルアセトナートである請求項1または2に記載の接着用ゴム組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか1項に記載の接着用ゴム組成物を使用したタイヤ。

【書類名】明細書

【発明の名称】接着用ゴム組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、接着用ゴム組成物に関し、更に詳細には、粒径を規定した金属アセチルアセトナートを所定量配合することで、破断特性に優れた接着用ゴム組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

タイヤのスチールコートゴム等、ゴムと金属との接着を目的に有機コバルト酸塩を添加することが一般的に行なわれている。有機コバルト酸塩の種類は種々あるが、これをコバルトアセチルアセトナートとすることで酸化劣化の防止、接着性の向上を図ることが行なわれている(特許文献1、特許文献2)。一方、このような金属との接着を目的としたゴムは、例えば、タイヤのベルトコートなど複合材として用いられることが多く、物理的な強度や破断特性が重要となる。しかしながら、コバルトアセチルアセトナートはゴムに不溶な物質で、分散性がよくないために物性のバラツキや、特に破断強度の低下といった問題を屡々引き起こしている。

【0003】

【特許文献1】特開昭54-47778号公報

【特許文献2】特開平5-65370号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

よって、本発明では、コバルトアセチルアセトナートの粒子径を一定以下のものとし、更にその混合温度を規定することで、接着用ゴム組成物の破断特性を改良することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明によれば、平均粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の金属アセチルアセトナートを、ゴム100重量部に対し0.1~3重量部含む接着用ゴム組成物が提供される。

【0006】

また、本発明によれば、平均粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の金属アセチルアセトナートを、ゴム100重量部に対し0.1~3重量部含み、更にその混合時における最高到達温度を140℃以下にした接着用ゴム組成物が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明では、接着用ゴム組成物に配合使用される金属アセチルアセトナートの粒子径を一定以下とし、更にその混合温度を一定温度以下に規定することで、当該接着用ゴム組成物の破断特性が特段に改良されることを見出したものである。

【0008】

本発明の接着用ゴム組成物に使用される金属アセチルアセトナートとしては、例えば、コバルト(I I)アセチルアセトナート、コバルト(I I I)アセチルアセトナート、ニッケル(I I)アセチルアセトナート、ジルコニウム(I V)アセチルアセトナート、亜鉛(I I)アセチルアセトナート、銅(I I)アセチルアセトナート、鉄(I I)アセチルアセトナート、鉄(I I I)アセチルアセトナート、クロム(I I I)アセチルアセトナート、マンガン(I I)アセチルアセトナートおよびモリブデン(I I)アセチルアセトナートなどが挙げられる。これらのうち、特に、コバルト(I I)アセチルアセトナートおよび/またはコバルト(I I I)アセチルアセトナートの使用が好ましい。

【0009】

本発明の接着用ゴム組成物では、平均粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは10~20 μm の金属アセチルアセトナートをゴム100重量部に対して0.1~3重量部、好ましくは

0.5～2重量部配合することが、接着性を良好に維持しつつ破断特性を改良するために必要である。当該金属アセチルアセトナートの粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、接着性および破断強度が低下するので好ましくない。また、その配合量が、0.1重量部未満では所期の効果が発揮されず、逆に3重量部を超えると破断強度が低下するので好ましくない。

【0010】

更に、本発明の接着用ゴム組成物では、当該所定粒径、所定配合量の金属アセチルアセトナートをゴム組成物に配合する際の混合時における最高到達温度を140℃以下、好ましくは90～120℃の温度範囲にコントロールすることが一層好ましい。この温度範囲で混合することによって、金属アセチルアセトナートのゴム中への分散が良好となり、破断強度の低下を抑えることができる。

【0011】

本発明の接着用ゴム組成物に使用するゴム成分としては、従来よりこの種のゴム成分として使用されている天然ゴムまたはジエン系合成ゴムを単独で、あるいはこれらの混合系を使用することができる。当該ジエン系合成ゴムとしては、例えば、各種ブタジエンゴム（B R）、ステレンー-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、ポリイソブレンゴム（I R）、ブチルゴム（I I R）、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、クロロブレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体ゴム、ステレン-イソブレン共重合体ゴム、ステレン-ブタジエン共重合体ゴム等が挙げられる。

【0012】

本発明の接着用ゴム組成物に使用する硫黄は、3～10重量部、より好ましくは5～8重量部の量で配合される。この配合量が3重量部未満では接着性が悪くなり、逆に10重量部を超えると物性が低下し、老化後の接着性も劣る。

【0013】

本発明の接着用ゴム組成物には、更に、加硫または架橋剤、加硫または架橋促進剤、カーボンブラック等の補強剤、各種オイル、老化防止剤、充填剤、軟化剤、可塑剤等のタイヤ用その他一般に配合される各種配合剤、添加剤を配合することができ、これら配合剤および添加剤の配合量も、本発明の目的に反しない限り、一般的な量とすることができる。

【実施例】

【0014】

以下、実施例、比較例および従来例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれら実施例に限定されるものでないことは言うまでもない。

【0015】

実施例1～2、比較例1および従来例1

A S T M D 1 8 7 1 に準拠し、以下の表1に示す各配合成分を混合温度120℃で混練した未加硫ゴム組成物に、 $3 \times 9 \times 15$ (0.22) 構造のプラスメッキしたスチールコードを埋設長さが25mmとなるように埋設し、148℃で45分間加硫した試料を用いて、この試料に対して更に130℃、湿度95%下で、72時間湿熱劣化を施した上でコードを引抜き、ゴム被覆率(%)を測定した。

【0016】

結果を表1に示す。数値が大きい方がゴムの被覆率が高く、耐湿熱劣化性が良好である。

【表1】

表1

	比較例1	実施例1	実施例2	従来例1
<配合>				
天然ゴム ¹⁾	100	100	100	100
カーボンブラック ²⁾	58	58	58	58
酸化亜鉛 ³⁾	9	9	9	9
老化防止剤 ⁴⁾	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸 ⁵⁾	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄 ⁶⁾	7	7	7	7
加硫促進剤 ⁷⁾	0.7	0.7	0.7	0.7
ナフテン酸コバルト ⁸⁾	1.6			
コバルト(III)アセチルアセトナート(粒径 10 μm)		1		
コバルト(III)アセチルアセトナート(粒径 50 μm)			1	
コバルト(III)アセチルアセトナート(粒径 200 μm)				1
<特性>				
ゴム被覆率(湿熱劣化) (%)	65	100	100	100

(註)

- 1) : RSS #3
- 2) : N326、シースト300(東海カーボン製)
- 3) : 亜鉛華、銀嶺R(東邦亜鉛製)
- 4) : SUNTFLLEX 6PPD(FLEXSYS製)
- 5) : ビーズステアリン酸(日本油脂製)
- 6) : クリテックスHSOT20(アクゾノーベル製)
- 7) : ノクセラードZ-G(大内新興化学工業製)
- 8) : ナフテン酸コバルト10%(日鉱マテリアルズ製)

【0017】

実施例1～3、比較例2、従来例1～2

以下の表2に示す各配合成分を各所定の混合温度で混練したゴム組成物を、148℃で45分間プレス加硫し、厚さ2mmのゴムシートに成形し、このシートからJIS3号ダンベル形状の試験片を打抜き、JIS K6251に準拠して破断強度を測定した。

【0018】

結果を表2に示す。各混合温度における比較例2の値を100として指数で示した。数値が大きい程、破断強度の低下が抑制されており、良好と言える。

【表2】

表2

	比較例2	実施例1	実施例3	実施例2	従来例2	従来例1
<配合>						
天然ゴム ¹⁾	100	100	100	100	100	100
カーボンブラック ²⁾	58	58	58	58	58	58
酸化亜鉛 ³⁾	9	9	9	9	9	9
老化防止剤 ⁴⁾	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
ステアリン酸 ⁵⁾	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硫黄 ⁶⁾	7	7	7	7	7	7
加硫促進剤 ⁷⁾	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
コバルト(III)アセチルアセトナート(粒径10μm)		1		1		
コバルト(III)アセチルアセトナート(粒径20μm)						
コバルト(III)アセチルアセトナート(粒径50μm)						
コバルト(III)アセチルアセトナート(粒径100μm)					1	
コバルト(III)アセチルアセトナート(粒径200μm)						1
<物性>						
破断強度(混合温度100°C)(指数)	100	96.4	101.2	95.3	86.2	79.1
破断強度(混合温度120°C)(指数)	100	100.8	99.6	97.6	87.0	82.2
破断強度(混合温度140°C)(指数)	100	98.3	97.5	96.6	89.5	81.0
破断強度(混合温度160°C)(指数)	100	95.1	93.3	92.4	88.4	83.6
破断強度(混合温度180°C)(指数)	100	93.2	90.5	89.1	85.5	80.0

(註)

- 1) : RSS #3
- 2) : N326、シースト300（東海カーボン製）
- 3) : 亜鉛華、銀嶺R（東邦亜鉛製）
- 4) : SUNTFLEX 6PPD(FLEXYS製)
- 5) : ピーズステアリン酸（日本油脂製）
- 6) : クリテックスHSOT20（アクゾノーベル製）
- 7) : ノクセラードZ-G（大内新興化学工業製）

【0019】

上記表1および表2の結果から、平均粒径50μm以下の金属アセチルアセトナートを使用した接着性ゴム組成物では、従来の粒径100μmまたは200μmを用いたものに比して、接着性を維持しつつ、破断強度が優れていることが分る。また、混合温度を140°C以下とした場合には、それより高い混合温度とした場合に比して、一層破断強度の低下が抑制されていることが分る。

【産業上の利用可能性】

【0020】

本発明による接着用ゴム組成物は、スチールコード等の金属部材との接着性を維持しつつ、ゴムとしての破断物性に優れることから、タイヤのスチールコード被覆用ゴム組成物等として有効に利用できる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 コバルトアセチルアセトナートの粒子径を一定以下のものとし、更にその混合温度を規定することで、接着用ゴム組成物の破断特性を改良することを目的とする。

【解決手段】 平均粒径が $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下の金属アセチルアセトナートを、ゴム100重量部に対し0.1～3重量部含むことを特徴とする接着用ゴム組成物。

【選択図】 なし

特願 2004-146629

出願人履歴情報

識別番号 [000006714]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区新橋5丁目36番11号
氏名 横浜ゴム株式会社

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/JP2005/009104

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (day/month/year) 29 August 2005 (29.08.2005)	To: AOKI, Atsushi A. AOKI, ISHIDA & ASSOCIATES Toranomon 37 Mori Bldg. 5-1, Toranomon 3-chome Minato-ku Tokyo, 1058423 JAPON
Applicant's or agent's file reference R723-PCT	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP2005/009104	International filing date (day/month/year) 12 May 2005 (12.05.2005)
International publication date (day/month/year)	Priority date (day/month/year) 17 May 2004 (17.05.2004)
Applicant THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD. et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. *(If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. *(If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
17 May 2004 (17.05.2004)	2004-146629	JP	17 August 2005 (17.08.2005)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 82 70	Authorized officer Moussa, Huynh Thi Thu Trang Facsimile No. (41-22) 338.90.90 Telephone No. +41 22 338 7059
---	---